

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP2002317094 (A)**Publication date:** 2002-10-31**Inventor(s):** TAKAGI AKIRA; MIZUTA TOSHIO; MIYATAKE NOBUO;  
SATO AKIO**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- **International:** C08F279/02; C08L27/06; C08L51/04; C08L55/02;  
C08L101/00; C08F279/00; C08L27/00; C08L51/00;  
C08L55/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L51/04;  
C08F279/02; C08L27/06; C08L101/00

- **European:** C08F279/02; C08L27/06; C08L51/04; C08L51/04;  
C08L55/02; C08L55/02

**Application number:** JP20010120783 20010419**Priority number(s):** JP20010120783 20010419**Also published as:**

 EP1394210 (A1)  
 EP1394210 (A4)  
 EP1394210 (B1)  
 US2004171749 (A1)  
 US7262249 (B2)

more &gt;&gt;

**Abstract of JP 2002317094 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the impact strength of thermoplastic resin molded products.  
**SOLUTION:** Ten to seventy pts.wt. of vinyl monomers, for example, a (meth) acrylic ester, an aromatic vinyl compound or a vinyl cyanide are polymerized in the presence of 30-90 pts.wt. (100 pts.wt. in total) of hollow rubber particles made of crosslinking agent-free butadiene rubber having 3-90% porosity, and the resultant graft copolymer is formulated to a thermoplastic resin as an impact strength modifier.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-317094  
(P2002-317094A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別番号	F I	データベース(参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 J 0 0 2
C 0 8 F 27/02		C 0 8 F 27/02	4 J 0 2 6
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-120783(P2001-120783)

(22)出願日 平成13年4月19日(2001.4.19)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 高木 彰

兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13-202

(72)発明者 水田 利雄

兵庫県高砂市荒井町小松原5-4-12

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂成形体の耐衝撃強度を改善する。

【解決手段】 架橋剤を用いずに重合したブタジエン系ゴムであって、ラテックス状態で3~90%の空隙率を有する中空ゴム粒子30~90重量部の存在下に、(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物又はシアン化ビニル化合物のビニル系単量体10~70重量部(合わせて100重量部)を重合してえられるグラフト共重合体を耐衝撃改質剤として熱可塑性樹脂に配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタジエンを主成分とし、架橋剤を用いず重合して得られるゴムであって、ラテックス状態での空腔率が3～90%の中空ゴム粒子30～90重量部の存在下に（メタ）アクリル酸エステル化合物 芳香族ビニル化合物 シアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体60～100重量%とその他共重合可能な単量体0～40重量%からなる単量体10～70重量部（合わせて100重量部）を重合してなるグラフト共重合体と熱可塑性樹脂よりなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂が塩化ビニルを50重量%以上含む塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 中空ゴム粒子が粒子径0.04μm未満の親水性シードポリマー0.5～20重量%を用いて得られる中空ゴム粒子である請求項1記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐衝撃性の優れたゴム含有グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との樹脂組成物に関する

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良するために従来から種々の提案がなされている。例えば、塩化ビニル系樹脂の場合 ジエン系ゴムまたはアクリレート系ゴムの共重合体を配合することが知られている（特公昭39-19035）更に耐衝撃性を向上させるためゴム成分の粒子径を大きくする方法（特公昭42-22541）やゴム成分のTgを低くする方法（特開平2-1763 特開平8-100095）が提案されている

【0003】 また、最近では、Tgが0℃以下で架橋剤使用量が0.1～5重量%で ラテックス状態で空腔率3～90%の中空ゴムを含むグラフト共重合体を用いることにより熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良する技術が提案されている（W000/02963）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし これらの方法では原料費が大幅に上がる問題があったり、耐衝撃性の改良に最も多く利用されているブタジエン系ゴムを含有するグラフト共重合体の系では改良効果が小さいなどの問題を残している

【0005】

【課題を解決するための手段】 一般的に、塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上には上記のようなゴムの共重合体が配合され、成型体の応力集中やゴム中のボイドの発生や拡大が重要な役割をなしている。応力集中をはかるためには弾性率が熱可塑性樹脂の弾性率より大幅に低いゴム成分の導入が必須である。実際に色々なゴムが導入され、ゴム成分の大きさ、形の最適

化が行われている。ゴム中のボイドの発生や拡大は特に衝撃試験時のエネルギー吸収量の大きい剪断降伏の成長に大きく寄与し、ゴム含有熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上に結びつくことが予測される。

【0006】 従って、ゴム成分中のボイドの発生や拡大をどう促進していくかが非常に重要になると考えられる。成形体の衝撃時（応力下）のゴム成分中のボイドの発生・拡大はゴムの架橋状態に大きく影響されることが考えられる。また、ゴム成分を予め中空にした場合、応力下にはボイドの拡大が容易に進むと考えられる。上記の先行技術 W000/02963は、ブチルアクリレート系ゴムだけではなく、架橋剤0.1～5%を使用すればブタジエン系ゴムでも中空なゴムを用いると熱架橋樹脂の耐衝撃性を大幅に改良できることを示している。そこで発明者らは先行技術を参考にしてゴム成分の架橋状態を支配する架橋剤量を変えながら ラテックス状態でのゴム成分のボイド（中空）状態、ゴム成分含有耐衝撃性改良剤配合熱可塑性樹脂成型体の中空状態、成型体の衝撃強度の関係を検討した。

【0007】 具体的には、先行技術 W000/02963では架橋剤量が少なすぎて0.1未満になるとゴム粒子が成型時に崩れて微分散するので応力集中が起こらず耐衝撃性改良効果がなくなること示している。

【0008】 しかし、本発明者らはブタジエンを重合の主成分とし、架橋剤を用いず重合して得られるゴムであって、ラテックス状態での空腔率が3～90%の中空ゴム粒子30～90重量部の存在下に（メタ）アクリル酸エステル化合物 芳香族ビニル化合物 シアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体60～100重量%とその他共重合可能な単量体0～40重量%からなる単量体10～70重量部を重合してなるグラフト共重合体と熱可塑性樹脂よりなる耐衝撃性の優れた樹脂組成物を得た。

【0009】 成型体の連続相となる塩化ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂に比較して大幅に弾性率の低いゴム成分を導入して応力集中をはかることが重要であると本発明者らは考え、ゴム成分としてブタジエン系モノマーを使用する場合、ゴム成分の架橋剤は少ない程度好ましく、ゼロにすることが衝撃時（応力下）にゴム粒子がボイド化し耐衝撃性改良に最も有効であることを見出し本発明に至った。即ち、本発明はブタジエンを主成分とし、架橋剤を用いず重合して得られるゴムであって、ラテックス状態での空腔率が3～90%の中空ゴム粒子30～90重量部の存在下に（メタ）アクリル酸エステル化合物 芳香族ビニル化合物 シアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル単量体60～100重量%とその他共重合可能な単量体0～40重量%からなる単量体10～70重量部（合わせて100重量部）を重合してなるグラフト共重合体と熱可塑性樹脂よりなる熱可塑性樹脂組成物（請求項1）、熱可塑性樹脂が塩化

ビニルを50重量%以上含む塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物(請求項2)及び中空ゴム粒子が粒子径 $0.04\mu\text{m}$ 未満の親水性シードポリマー $0.5\sim 20$ 重量%を用いて得られる中空ゴム粒子である請求項1記載の樹脂組成物(請求項3)に関する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】中空ゴム粒子を合成するには種々の方法がある。例えば (a) W/O/Wエマルジョンを作成しO層のモノマーを重合させる方法(O:親油性、W:親水性) (b) 膨潤性のコアを有するコア・シェル粒子をシェル層の $\text{Ts}$ 以上の温度で膨潤させて中空化する方法 (c) 溶解度パラメーターの異なるポリマーの二段重合による方法 (d) 架橋性モノマーと親水性モノマーを重合性モノマーと油性物質を水中で微分散してO/Wエマルジョンを作りモノマーを重合して油性物質を除去する方法 (e) 粒子中に共重合されているカルボン酸、アルカリ条件下における粒子中での移動を利用する方法等がよく知られている(「合成ラテックスの応用」杉村孝明らP285)本発明のラテックス状態で中空を有するゴム粒子は何れの方法で製造してもよい。

【0011】本発明では、分子量が低く、ある程度の親水性をもつシード重合体に架橋剤を含まないブタジエン系単体を重合してゴム粒子の内部に水を詰めた中空ゴムラテックスを得た後、このゴムラテックスに(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のビニル単体 $60\sim 100$ 重量%とその他共重合可能な単体 $0\sim 40$ 重量%からなる単体 $10\sim 70$ 重量部を重合してなるグラフト共重合体を得て、これと熱可塑性樹脂よりなる耐衝撃性の優れた樹脂組成物を得る。

【0012】本発明に用いられるシード重合体としては、ブタジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコン系ゴム、オレフィン系ゴムなどのゴムとアクリル酸ブチル・スチレン共重合体、アクリル酸エチル・スチレン共重合体などの半硬質重合体とスチレン・メタクリレート共重合体などの硬質重合体を骨格にもち、デシルメルカプタン、n-デシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を含み、親水性の調整に少量のアクリル酸やメタクリルを含んでもよい。

【0013】シード重合体の粒子径は $0.04\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。 $0.04\mu\text{m}$ 以上にするラテックス状態で中空ブタジエン系ゴムの空隙率が上がりにくい。下限は特にないが、現在測定できる範囲が $0.005\mu\text{m}$ 程度である。また、シード重合体の量はシード重合体も含めた中空ゴム粒子 $100$ 重量%に対し $0.5\sim 20$ 重量%が好ましい。 $0.5$ 重量%未満にするラテックス状態で中空ブタジエン系ゴムの空隙率が上がりにくく、 $20$ 重量%を超えるとブタジエン系ゴムが希釈されるので耐衝撃性改良効果が低下する。

【0014】本発明に用いられる中空ブタジエン系ゴムのブタジエンを主成分とする重合成分はブタジエン $100\%$ であってもよい。非架橋性の共重合性ビニル単体を $50\%$ まで用いてブタジエンと共重合させてもよい。このようにガラス転移温度が $0^\circ\text{C}$ 以下のゴム弾性体であればどのようなものでもよいが、ガラス転移温度は低い方が好ましい。このような条件を満たすものの例としてブタジエン・スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル・ブタジエン・ゴム等がある。

【0015】ラテックス状態で中空なブタジエン系ゴムの空隙率はゴムラテックスをエポキシ樹脂等で包埋した後、4酸化ルテニウム等で染色してTEM観察することにより確認できる。またマイクロラックUPA等によりゴムラテックスの粒子径を正確に求めた後、同じゴムラテックスの光散乱強度を測定することによって空隙率を算出できる。ラテックス状態での中空ゴムの空隙率は最終成型体の耐衝撃性改善効果の点から $3\sim 90\%$ 好ましくは $10\sim 60\%$ である。空隙率が $90\%$ を超えるゴム粒子が成型時に崩れることがあり安定的に衝撃強度を改良できない。空隙率が $3\%$ 未満だと最終成型体が衝撃時にゴム中でのボイドの発生・拡大が進みにくく耐衝撃性の改良効果が小さくなる。

【0016】最終成型体の耐衝撃性改良効果を最大限に発揮するには、本発明のグラフト共重合体の粒子径は、熱可塑性樹脂の種類によって最適な値が多少変わるが、 $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲に設定することが好ましい。この範囲を外れると耐衝撃性の改良効果が小さくなる傾向がある。

【0017】中空ブタジエン系ゴムの合成法は特に限定しないが、乳化重合を用いれば能率的に合成できる。

【0018】本発明のグラフト共重合体は、中空ブタジエン系ゴム成分 $30\sim 90$ 重量部、好ましくは $60\sim 88$ 重量部の存在下に単体 $10\sim 70$ 重量部、好ましくは $12\sim 40$ 重量部を重合して成る、中空ゴム成分が $30$ 重量部未満では耐衝撃性の改良効果が小さく、また $90$ 重量部を超えると配合された成形体の成型時に耐衝撃性改良剤の粒子が崩れ成型体の耐衝撃性の改良効果が小さくなる。

【0019】中空ゴム粒子の存在下に重合する単体としては(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、塩化ビニルのうち少なくとも1種を $60$ 重量%以上含む単体あるいは単体混合物である(メタ)アクリル酸エステルとしては、メタメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等やメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン等が挙げられる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0020】その他共重合可能な単量体としてはグリシジル(メタ)アクリレート等上記以外の(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物があげられる。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、カーボネート系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂、オレフィン系樹脂等が挙げられる。塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルを50重量%以上含有して酢酸ビニルやエチレン等の塩化ビニルと共重合可能な単量体との共重合物や塩素化塩化ビニル樹脂等が挙げられる。アクリル系樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート、50重量%以上含有してメチルアクリレートやブチルアクリレートやスチレン等のメチルアクリレートと共重合可能な単量体との共重合物が挙げられる。スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。カーボネート系樹脂としては、ビスフェノール系ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート等が挙げられる。アミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン12等が挙げられる。エステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、環状ポリオレフィン等があげられる。これら熱可塑性樹脂100重量部に対し中空ゴムを用いたグラフト共重合体1~50重量部配合して用いられる。また熱可塑性樹脂の中で塩化ビニル系樹脂が耐衝撃性の改善効果特に著しい。

#### 【0022】

【実施例】以下 本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

水200重量部、オレイン酸ソーダ30重量部を混合後70℃に昇温し、液温が70℃に達した後、窒素置換を行う。その後ブチルアクリレート9重量部、アクリロニトリル1重量部、トードデシルメルカプタン3重量部の混合液を加える。30分後2%の過硫酸カリウム水溶液0.5重量部(固形分)を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート81重量部、アクリロニトリル9重量部、トードデシルメルカプタン27重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.015 $\mu$ mのシードラテックス(S-1)を得た。シードラテックス(S-1)の2重量部(固形分)、リン酸三カリウム0.4重量部、 $\beta$ -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のNa塩0.2重量部、硫酸第

一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.016重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩0.04重量部、オレイン酸ソーダ0.5重量部を耐圧重合機内で混合する。その後ブタジエン98重量部を加え、液温を40℃にした後、パラメタンハイドロパーオキサイド0.2重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.4重量部を加え、40℃で重合を開始する。重合開始より2時間目と5時間目にそれぞれオレイン酸ソーダ0.7部を追加し、重合開始より2時間目と7時間目にそれぞれパラメタンハイドロパーオキサイド0.2重量部を追加して20時間重合を行う。その結果、空隙率50%、粒子径0.08 $\mu$ mの中空ブタジエンゴムラテックス(R-1)を得た。

【0024】ゴムラテックス(R-1)の77.5重量部(固形分)を60℃に昇温した後、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.0016重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド 2Na塩0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加え、メチルメタクリレート16.5重量部、ブチルアクリレート3重量部、スチレン3重量部およびクメンハイドロパーオキサイド0.01重量部の混合液を3時間かけて連続追加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.9 $\mu$ mのグラフト共重合体ラテックス(G-1)を得た。このグラフト共重合体ラテックス(G-1)を塩酸で凝縮させ、熱処理、脱水、乾燥を行い、粉末状のグラフト共重合体(A-1)を得た。グラフト共重合体(A-1)8重量部、ジオクチル錫メルカプタド2重量部、ポリオールエステル0.8重量部、モンタン酸のジオールエステル0.2重量部、塩化ビニル樹脂(平均重合度700)100重量部をブレンダーで混合して粉末状の樹脂組成物を得た。これを160℃のロールで5分間混練りした後、190℃のアプレスで10分間加圧して厚さ0.0mmの成形体を得た。この成形体よりJIS-2号Aのアイゾット衝撃試験用のテストピースを製作した。このテストピースを用いてアイゾット衝撃強度の測定を行い、結果を表1に示した。

#### 【0025】実施例2

水200重量部、オレイン酸ソーダ7重量部を混合後70℃に昇温し、液温が70℃に達した後、窒素置換を行う。その後ブチルアクリレート9重量部、アクリロニトリル1重量部、トードデシルメルカプタン3重量部の混合液を加える。30分後2%の過硫酸カリウム水溶液0.5重量部(固形分)を加えて1時間重合させた。その後ブチルアクリレート81重量部、アクリロニトリル9重量部、トードデシルメルカプタン27重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行い、平均粒子径が0.025 $\mu$ mのシードラテックス(S-2)を得た。シードラテックス(S-2)の2重量部(固形分)、リン酸三カリウム0.4重量部、 $\beta$ -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のNa塩0.2重量部、硫酸第

一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.016重量部、エチレンジアミンテトラセティックアシッド 2Na塩 0.04重量部、オレイン酸ソーダ 0.5重量部を耐圧重合機内で混合する。その後ブタジエン 98重量部を加え、液温を  $40^\circ\text{C}$  にした後、パラメタンハイドロパーオキシaid 0.2重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.4重量部を加え、 $40^\circ\text{C}$  で重合を開始する。重合開始より 2時間目と 5時間目にそれぞれオレイン酸ソーダ 0.7部を追加し、重合開始より 2時間目と 7時間目にそれぞれパラメタンハイドロパーオキシaid 0.2重量部を追加して 20時間重合を行う。その結果、空隙率 30%、粒子径  $0.12\mu\text{m}$  の中空ブタジエンゴムラテックス (R-2) を得た。その後、(R-1) を (R-2) に変更する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0026】比較例 1

リン酸三カリウム 0.4重量部、 $\beta$ -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物の Na塩 0.2重量部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002重量部、エチレンジアミンテトラセティックアシッド 2Na塩 0.004重量部、オレイン酸ソーダ 1.9重量部を耐圧重合機内で混合する。その後ブタジエン 100重量部を加え、液温を  $40^\circ\text{C}$  にした後、パラメタンハイドロパーオキシaid 0.1重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.1重量部を加え、 $40^\circ\text{C}$  で重合を開始する。重合開始より 5時間目と 10時間目にそれぞれパラメタンハイドロパーオキシaid 0.1重量部を追加して 20時間重合を行う。その結果、粒子径  $0.08\mu\text{m}$  の通常ブタジエンゴムラテックス (R-11) を得た。

【0027】ゴムラテックス (R-11) の 77.5重量部 (固形分) を  $60^\circ\text{C}$  に昇温した後、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.0016重量部、エチレンジアミンテトラ

セティックアシッド 2Na塩 0.004重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2重量部を加え、メチルメタクリレート 16.5重量部、ブチルアクリレート 3重量部、スチレン 3重量部およびクメンハイドロパーオキシaid 0.01重量部の混合液を 3時間かけて連続追加し、1時間の後重合を行って平均粒子径  $0.9\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-11) を得た。このグラフト共重合体ラテックス (G-11) を実施例 1 と同様に凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0028】比較例 2

ブタジエンゴムの重合で使用するオレイン酸ソーダの量を 1.2重量部に変更する以外は比較例 1 と全く同様の合成・後処理・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0029】比較例 3

ブタジエンゴムの重合時に架橋剤アリルメタクリレートを 0.5重量部追加する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0030】比較例 4

ブタジエンゴムの重合時に架橋剤アリルメタクリレートを 1.0重量部追加する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0031】比較例 5

ブタジエンゴムの重合時に架橋剤アリルメタクリレートを 3.0重量部追加する以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 1 に示した。

#### 【0032】

#### 【表 1】

	グラフト共重合体							成形体の アイゾット 強度 (23℃) Kg/cm/cm <sup>2</sup>
	ゴム種	シード径 ( $\mu\text{m}$ )	シード量 (重量部)	ゴム架橋 剤 ALMA (%)	ゴム空散 率 (%)	ゴム粒子 径 ( $\mu\text{m}$ )	グラフト 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	
実施例 1	中空ゴム	0.015	2	0	50	0.08	0.09	13
実施例 2	中空ゴム	0.025	2	0	30	0.12	0.14	30
比較例 1	通常ゴム			0	0	0.08	0.09	8
比較例 2	通常ゴム			0	0	0.12	0.14	18
比較例 3	中空ゴム	0.015	2	0.5	45	0.08	0.09	8
比較例 4	中空ゴム	0.015	2	1	45	0.08	0.09	6
比較例 5	中空ゴム	0.015	2	3	40	0.08	0.09	5

## 【0033】

【発明の効果】成形体のアイゾット強度はグラフト共重合体の粒子径が大きくなるほど強くなる傾向がある。同じ粒子径の場合、ラテックス状態で中空なブタジエンゴムを含むグラフト共重合体が強いアイゾット強度を示

す。また、ラテックス状態で中空なブタジエンゴムを含むグラフト共重合体でもゴム中に架橋剤を含むものはアイゾット強度が低下するので架橋剤は使わないことが好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 宮武 信雄  
兵庫県明石市魚住町金ヶ崎560-37  
(72)発明者 佐藤 彰雄  
神戸市長田区若松町1-4-13

Fターム(参考) 4J002 AA002 BB022 BB032 BC022  
BC032 BC062 BC122 BD032  
BD042 BD062 BD082 BG042  
BG062 BN141 BN151 BN161  
CF062 CF072 CL002 CL012  
CL022 FA09  
4J026 AA68 AC36 BA05 BA08 BA27  
BA31 CA10 DA04 DA10 DB04  
GA09